

小特集

企業サイドから見た応用ポテンシャル

十時 稔

Application Potential of DDSC One Thermal Analyst
in Industrial Field Views

Minoru Todoki

DDSC を最初に製造・発売した TA Instruments 社のパンフレットによれば、MDSC™は主として次の3つの特長を有している：(1) 熱事象を可逆、不可逆に分離可能、(2) 測定感度が良い、(3) 温度分解能が良い。以下では、これらに関して、企業におけるユーザの立場で実際に使ってみての印象をのべることにするが、まだ使用し始めてから間がないので、データの提示は(1)に関するもののみとし、(2)、(3)については軽く触れるに留める。厳密な検証はこれからの共同課題である。なお、以下で示すDDSCのデータはすべてMDSC™で測定されたものである。

(1) 熱事象を可逆、不可逆に分離可能

① DDSCの全熱流曲線は従来のDSC曲線(CDSC曲線)に一致するか？

Fig.1は、DSCの温度校正用のインジウム(Indium)の融解を、説明文に示した条件の下で、DDSCで測定した時の変調熱流である。Fig.2の実線は、この曲線に所定の手続き(移動平均)を施して得られた全熱流曲線である。また、点線は、Fig.1を測定後の試料をそのままの状態を保ちつつ冷却し、今度は測定モードをStandardに切り換え、前と同じ昇温速度(直線昇温)で測定したいわゆるConventional DSC曲線(以下ではCDSC曲線と略称)である。融解温度、高さ、面積のいずれにおいても、両曲線は一致しているとみなせる。厳密に見ると、面積は誤差範囲内で完全に一致しているが($\Delta = 1.2\%$)、融点(開始点)はDDSC曲線のほうが約 0.1°C 高く、同様にピーク高さはやや低く、ピークトップ後のテーリングもやや長い(すなわちピークがやや幅広くなる)。これらは移動平均による“なまり”現象と考えられ、測定条件によって多少程度は変るものとは予想さ

れるが、インジウムのような鋭い融解転移においてこの程度の一致が見られたことは驚きに値する。なお、Fig.1,2の横軸は時間であることに注意。また、試料量を極端に多くしたのは、融解中に温度変調が数サイクル可能のように、融解時間を長くするためである。

Fig.3は、急冷ガラス化PET(ポリエチレンテレフタレート)について同様のことを行った結果である。インジウムより各転移の温度幅が広いいためか、両曲線の一致はさらによくなっている。(それでも、エンタルピー緩和ピークがほんのわずかに幅広くなっている。また、後で触れるように、ガラス転移に関する限りは、元来緩和過程であるので、

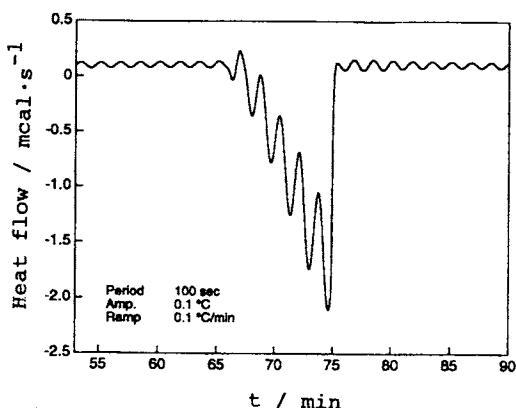


Fig.1 Modulated heat flow-time curve of melting transition of pure indium. Period : 100 s; Amp. 0.1°C ; Ramp : $0.1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; Sample size : 64.90 mg.

(株)東レリサーチセンター：〒520 大津市園山3-3-7

Toray Research Center Co., Ltd., 3-3-7 Sonoyama, Ohtsu 520, Japan

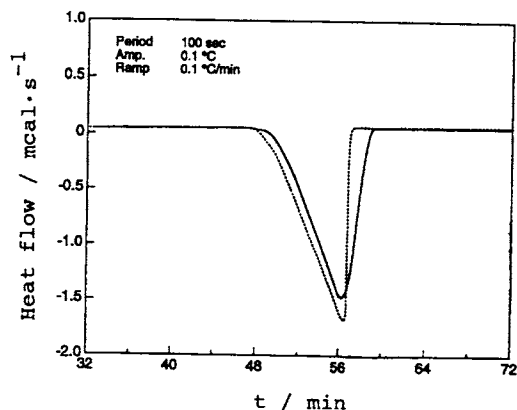


Fig.2 Comparison of total heat flow curve obtained from the curve in Fig.1 (—) with conventional DSC (CDSC) curve (···) of melting transition of pure indium. Underlying measuring conditions for CDSC are the same as those in Fig.1. Heats of melting estimated from CDSC and DDSC curves are $28.74 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ and $29.08 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The literature value is $28.45 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$. Note that the abscissa in Fig.2 is still time.

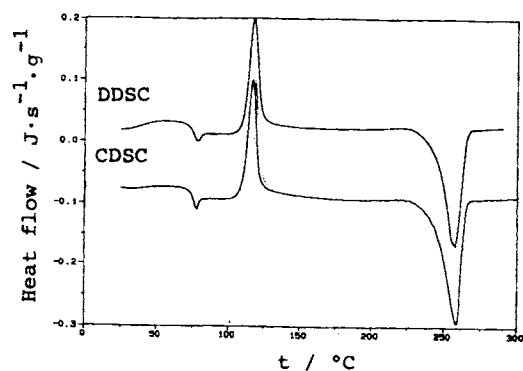


Fig.3 Comparison of total heat flow curve obtained by DDSC with CDSC curve of melt-quenched poly(ethylene terephthalate) (PET). Period : 60 s; Amp. 0.5°C ; Ramp : $3.5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; Sample size : 3.84 mg. Ramp and sample size in CDSC are the same as those in DDSC.

完全に両者が一致すべきかどうかの基本的な問題も残る)。

上掲の結果は、企業における測定効率という面からも重要な意味を持っている。DDSCモードで測定して得た全熱流曲線を、質の低下をきたすことなく従来のDSC曲線として使用することができるので、後者が欲しい時にもわざわざ

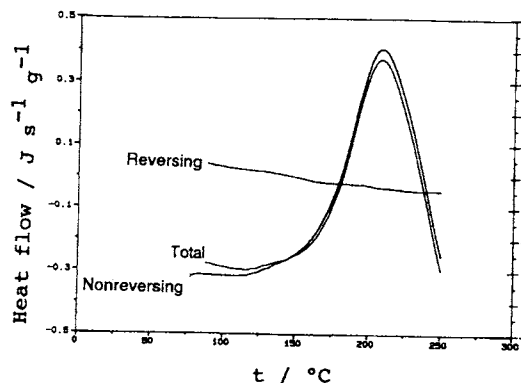


Fig.4 DDSC curing curves of an uncured thermoset. Period : 40 s; Amp. 1°C ; Ramp : $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; Sample size : 5.02 mg.

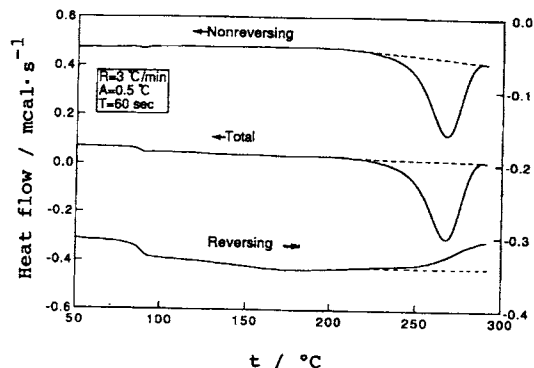


Fig.5 DDSC curves of poly(vinyl chloride). Period : 60 s; Amp. 0.5°C ; Ramp : $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; Sample size : 5.35 mg

ざ再測定をする必要がないからである。

② 熱重合、熱分解などの化学変化や付着水の脱水などの不可逆現象は、完全に不可逆成分として分離されるか？

Fig.4は、ある種の熱硬化樹脂の硬化反応を測定した結果である。熱重合による発熱ピークは不可逆曲線にのみ現れていて、可逆曲線にはまったく現れていない。その結果として、熱重合温度域の不可逆成分は全熱流曲線にほぼ完全に一致している。Fig.5は、可塑性無添加ポリ塩化ビニルの第1段目の熱分解反応についての結果である(100°C以下は注目しない)。熱分解による吸熱ピークも完全に不可逆成分として分離されていることが明らかである。なお、可逆曲線の発熱側へのドリフトは、熱分解により試料量が減少し、それに伴って試料側の熱容量が小さくなったことに起因するものである。これについては今は議論しないが、妥当な

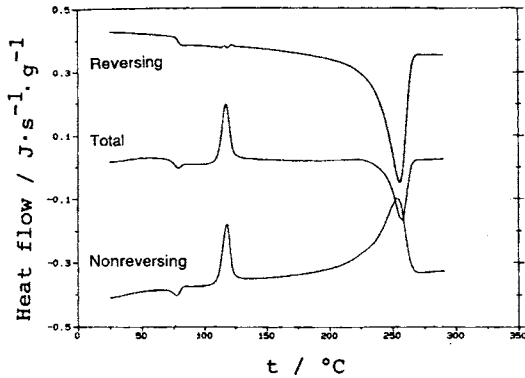


Fig.6 DDSC curves of melt-quenched PET obtained by treating the total heat flow curve in Fig.3, which is reproduced in Fig.6.

結果であることだけは指摘しておきたい。また、データは示さないが、ポリマからの脱水による吸熱ピークも完全に不可逆成分として検出され、かつ試料量の減少に起因する可逆曲線の発熱側へのドリフトも観測されることを確認済みである。

③ ポリマのガラス転移のエンタルピー緩和部分と冷結晶化も完全に不可逆成分に分離されるか？

Fig.6は、Fig.3のPETのDDSC曲線を処理して得られたものである（全熱流曲線はFig.3に同じ。ただし、縦軸の感度はFig.3の半分）。過冷却液体が結晶化する時の冷結晶化ピークは、完全に不可逆成分に移っていて、妥当な結果となっている。また、比熱異常（吸熱ピーク）をともなったガラス転移も、可逆成分には階段状の正常なガラス転移シグナルが、不可逆成分には比熱異常部分（エンタルピー緩和部分）が現れており、いずれも正しく分離されることが確認された。

ここで念のためにのべておくと、DDSCの可逆、不可逆とは、熱力学的な定義ではなく、前者はDDSCの測定原理にしたがって熱容量として計算される部分を指し、後者は全熱流曲線から前者の成分を差し引いた残りの成分を指す。したがって、可逆成分に現れるガラス転移は、あくまでも観測のタイムスケールで見ても、可逆現象として捉えられているにすぎないと理解しておくべきである。さらに複雑なことをいえば、可逆成分に現れたガラス転移が、同じ昇温速度のCDSC曲線のそれと厳密に同じであるべきか、DDSCとCDSCとで（平均の）昇温速度が同じでも、速度論で支配されるガラス転移の性状からすれば、完全には一致しないのでは、といった疑問が残る。

④ 融解のような一次転移ピークの分離は正しいか？

この問題は本ワークショップの主な話題の一つであり、

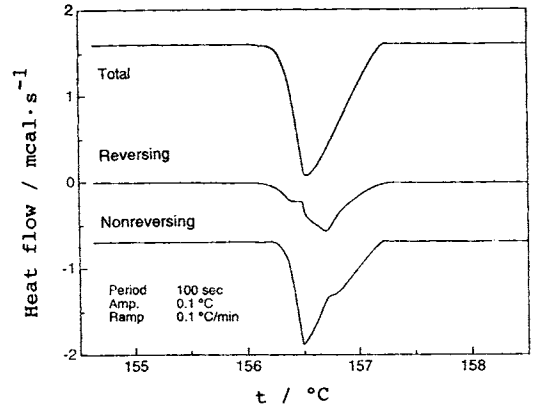


Fig.7 DDSC curves of melting transition of pure indium obtained by treating the total heat flow-time curve in Fig.2 (solid line). Note that the abscissa is converted to temperature.

演者の理解の域を越える。Fig.6の150°C以上の部分はPETの融解についての、Fig.7はFig.1,2に示したインジウム（純粋）の融解についての分離結果である。前者に対する一つの見解は前掲のThomas氏の報告および後掲の中村氏の報告を、後者に対する見解は後掲の小沢、八田両先生の報告を参照されたい。同じ融解とはいっても、金属のように温度幅が非常に狭い転移と、高分子のように非常に幅広い転移とで、解釈が違ってくるのかも知れない。

⑤ 1.2と1.3において分離が正常と判断された熱事象は、現場の熱分析にとって利用価値があるのか？

この問いに対して結論するのはまだ早計であるが、少なくとも現段階での演者の見解は以下のようなものである。これらの事象は、いずれもCDSCだけで再昇温測定を追加するか、TG測定を並行させることで、分離の目的であるシグナル同定が可能であり、DDSC測定が必須というわけではない。その上、DDSCの測定条件の選択は、まず測定試料についてのあり得べき結果を予測し、それに沿った分離結果が得られるように行われる、という逆順的な所もあるように見受けられる。今まで演者によって見出されたDDSCでなければ得られない唯一の例は、熱硬化性樹脂で、残存発熱ピーク（未硬化成分の硬化による発熱ピーク）とガラス転移が重なっている試料の場合である。Fig.8は、ある種のエポキシ樹脂の硬化物についての結果である。1.1でのべたように、従来、CDSCで得ていた曲線は、この全熱流曲線にはほぼ完全に同じであるが、これによると明瞭なガラス転移シグナルは見出せず、恐らく発熱ピークの開始点よりやや低い温度域に存在するであろうと想像するのみであった。また、残存発熱量は当然全熱流曲線のピークの面積から求

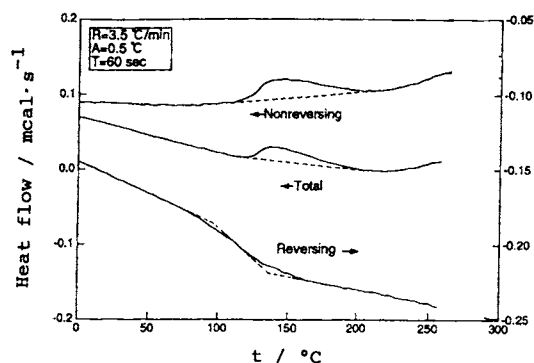


Fig.8 DDSC curves of an cured epoxy resin. Period : 60 s; Amp. 0.5 °C; Ramp : 3.5 °C·min⁻¹; Sample size : ca.3mg.

めていた。しかし、Fig.8の可逆成分において、ガラス転移が約80℃から約150℃にわたって明瞭に見出されていることがわかる。また、不可逆成分から求めた残存発熱量は従来の値より大きいこともわかった。したがって、従来は反応率を小さく見積もっていたことになる。これは、Fig.8から、残存発熱量の一部がガラス転移の吸熱変位で相殺されていたためであることが明らかである。(厳密なことを言えば、Fig.8の不可逆成分の残存発熱量もエンタルピー緩和の吸熱量で多少打ち消されていることも考えられるが、これを識別することはDDSCでも不可能である)。上記の2つのことが分かったのは、DDSCでガラス転移と硬化反応の分離が可能になったこと、および可逆成分のベースラインの安定性とSN比が向上したこと（一応、特長(2)に関連）に由来する。しかし、残念ながら、Fig.8で使用されているような試料は、一般の人々にはあまり関係がないように思われる。

(2) 測定感度が良い、(3) 温度分解能が良い

CDSCでは原理的にこの2つの特長は相矛盾するが、DDSCでこれらが両立するのであれば、特長1.ほどではないにしても画期的なことである。まず3.は、温度変調をかけるというDDSCの基本原則を満たすためには、約3℃·min⁻¹以下という遅い平均昇温速度と数mg以下という少ない試料量（特に高分子試料の場合）でしか測定が行えない、という現実面から由来する利点と考えられる。そして、これらによる出力の低下を、高感度のフルスケールで曲線を書

き出すことでカバーしても、ベースラインの湾曲は小さく、SN比も良好というのが、特長2.の主張するところと考えられる。もしこの主張が正しいとすれば、これが由来する源は何か？ 演者の考えは次の2つである。まず、熱流束型DSCは、元来入力補償型に比べてベースラインが安定しているうえSN比も良好であるので、2.は特別DDSCに特長的なことではない、というものである。次は、Fig.1,2に示したように、全熱流曲線は原変調熱流曲線を移動平均（一種のスムージング）して求めるので、結果的には3つのDDSC曲線ともSN比が向上するうえ、可逆成分（＝熱容量×平均昇温速度）はDDSCの原理に基づいて求めるので、特長2.はDDSCそのものに由来する、という正統派的考えである。いずれが正しいか、複合効果か、あるいは他にも理由があるのか、結論づけは演者の能力を越えるので、今後の学会レベルの報告に期待する所である。いずれにしても、一口に感度や温度分解能の向上といっても、DSCには熱流束型と入力補償型の2つの方式が存在しているうえ、同じ熱流束方式でもメーカー間でかなりの性能差があるので、このような主張にはあいまいさが入りやすい。しかし、幸いなことに、現在供給されているDDSC装置では、(1)の①でのべたようにCDSC測定も行えるので、DDSCの上記の特長を”当社比”なる表現で表わせるはずであり、これは装置メーカーや演者らに与えられて課題でもある。

当日の話しの最後に、拙速のそしりを覚悟のうえで、DDSCについて以下のような印象をのべた：「DDSCは極めて興味深い装置ではあるが、内容的にはCDSCの上位に位置づけられるべき、いわゆる専門家向けの装置ではないか、具体的にいえば、両方の測定原理と測定試料の熱物性的性質をよく理解した者でないと十分に使いこなせないのではないか、現場の応用熱分析の感覚での使い方は難しいのではないか」。この印象は3ヵ月経った現在でも変わっていない。しかし、それはさておいて、DDSCの発明は、今までユーザーの立場を盾にして、自分では何らアイデアを出すことなく、一方的にメーカー側に革新的な装置の開発を迫り続けてきた演者に向かってつきつけられた一つの解答でもあるような気がしている。発明者と装置化メーカーのパイオニア精神に敬意を表しつつ、一方では、純粋に科学的な立場から採点を行う番が来たものと自覚せざるを得ない。

(本報で示したデータはすべて(株)東レリサーチセンターの市川広昭が測定したものである。)